



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 34 810.3

Anmeldetag: 31. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Metathesekatalysatoren

IPC: C 07 F, C 08 F, C 07 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

H01B

Metathesekatalysatoren

Die Erfindung betrifft polymere Übergangsmetallkatalysatoren, Verfahren zu deren
5 Herstellung, Zwischenprodukte sowie die Verwendung der Übergangsmetallkatalysatoren als Katalysatoren in organischen Reaktionen, insbesondere in Olefin-Metathesereaktionen.

10 Olefin-Metathesereaktionen wie zum Beispiel die Ringschluss-Metathese (RCM), Kreuzmetathese (CM) und Ring-öffnende Metathese-Polymerisationen (ROMP) sind wichtige Synthesemethoden zur Knüpfung von C-C-Bindungen.

Für Olefin-Metathesereaktionen sind eine Vielzahl von Katalysatorsystemen entwickelt worden, die zusammenfassend beispielsweise beschrieben sind in T. M.
15 Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18-29.

Dabei haben sich im Hinblick auf Aktivität insbesondere solche Katalysatorsysteme als geeignet erwiesen, die Alkoxybenzyliden-Komplexe von Übergangsmetallen enthalten. Jedoch gewinnt auch zunehmend die Abtrennung der Katalysatoren und
20 gegebenenfalls deren erneuter Einsatz an Bedeutung, da Katalysatormetallrückstände im Produkt deren Qualität erheblich beeinträchtigen können.

So sind zum Beispiel aus Veldhuizen et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4954-4955 Phosphan-Alkoxybenzyliden-Komplexe des Rutheniums bekannt, die sich als wiederverwendbare Katalysatoren für die Kreuz-Metathese von tricyclischen
25 Norbornenen eignen. Diese Beschränkung auf spezielle Substrate ist für den technischen Einsatz jedoch hinderlich.

Weiterhin sind in Gessler et al., *Tetrahedron Lett.* 41, **2000**, 9973-9976 stabile
30 Rutheniumkomplexe beschrieben, die Dihydroimidazol-2-yliden-und Isopropoxy-

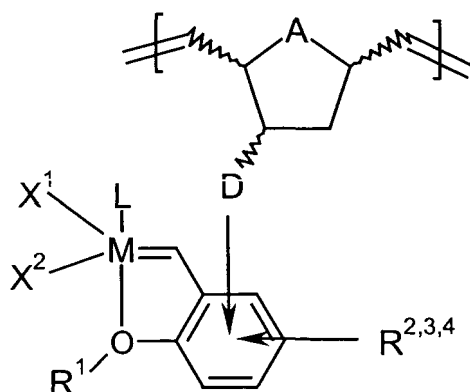
benzyliden-Liganden enthalten. Die schwierige Rückgewinnung des Katalysators ist jedoch für industrielle Applikationen nicht zufriedenstellend.

5 In der WO 02/14376 A2 werden dendrimere Rutheniumkomplexe mit Dihydroimidazol-2-yliden-und Isopropoxybenzyliden-Liganden beschrieben, die sich aus den Katalysereaktionsmischungen, die bei Olefin-Metathesereaktionen entstehen, in vorteilhafter Weise von den Reaktionsprodukten abtrennen lassen sollen. Nachteilig an diesen Katalysatoren ist jedoch die aufwändige Synthese des dendritischen Gerüsts.

10 Es bestand demnach weiterhin Bedarf an einfach zugänglichen Katalysatoren, die eine hohe Aktivität auch bei Wiederverwendung aufweisen und aus den Katalysereaktionsmischungen in einfacher Weise abzutrennen sind.

15 Überraschenderweise wurden nun polymere Verbindungen gefunden, enthaltend zumindest

- Struktureinheiten der Formel (Ia),

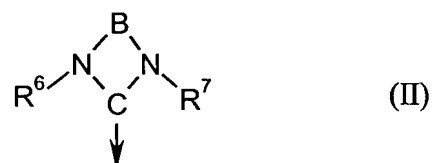


20 worin

M für ein Übergangsmetall der 8. Nebengruppe des Periodensystems steht,

X^1 und X^2 gleich oder verschieden sind und für Chlor, Brom oder Iod stehen,

L für einen N-heterocyclischen Carbenliganden der Formel (II) steht



5

wobei die Pfeilrichtung die Bindung zu M symbolisieren soll und in der

10

B für einen 1,2-Ethandiyl- oder 1,2-Ethendiyl-Rest steht, der gegebenenfalls einfach oder zweifach durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_6 - C_{15} -Arylalkyl oder C_5 - C_{14} -Aryl weiter substituiert ist und

15

R^6 und R^7 jeweils unabhängig voneinander für C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_5 - C_{24} -Aryl stehen,

R^1 für cyclisches, geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl oder für C_5 - C_{24} -Aryl steht und

20

R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_5 - C_{24} -Aryl, Halogen, C_1 - C_4 -Fluoralkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_5 - C_{14} -Aryloxy, $(C_1$ - C_8 -Alkyl)OCO-, $(C_1$ - C_8 -Alkyl)CO₂-, $(C_5$ - C_{14} -Aryl)OCO- oder $(C_5$ - C_{14} -Aryl)CO₂- stehen und/oder

25

jeweils zwei zueinander ortho-ständige Reste aus der Gruppe R^2 , R^3 und R^4 Teil eines cyclischen Systems sind, der aus einem Kohlenstoffgerüst mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen besteht, wobei ein oder mehrere Kohlenstoffatome cyclischen Systems durch Heteroatome aus der

Gruppe Schwefel, Sauerstoff oder Stickstoff ersetzt sein können und wobei das cyclische System weiterhin gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Reste substituiert ist, die ausgewählt sind aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Fluoralkyl, (C₁-C₄-Alkyl)OCO-, (C₁-C₈-Alkyl)CO₂-, (C₆-C₁₀-Aryl)OCO- oder (C₅-C₁₄-Aryl)CO₂- und

5

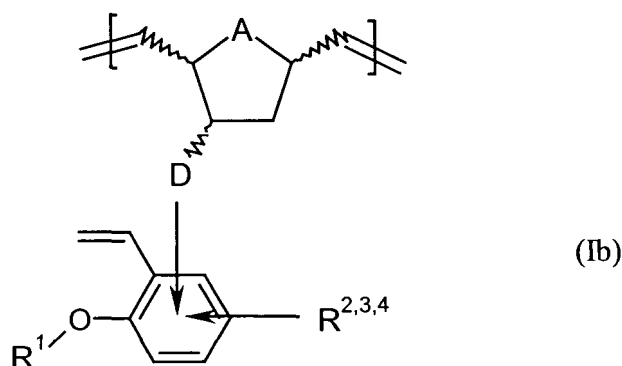
A für Sauerstoff, Schwefel, Sulfoxyl, Sulfonyl oder CR⁸R⁹ steht, wobei R⁸ und R⁹ jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl stehen und

10

D für C₁-C₈-Alkylen, [(C₁-C₈-Alkylen)-O]_n mit n = 1 bis 12, (C₁-C₈-Alkylen)CO₂-, (C₁-C₈-Alkylen)-OCO-(C₁-C₈-Alkylen), (C₁-C₈-Alkylen)CO₂-(C₁-C₈-Alkylen), (C₁-C₈-Alkylen)CONR¹⁰-, (C₁-C₈-Alkylen)NR¹⁰CO-, (C₁-C₈-Alkylen)CONR¹⁰-(C₁-C₈-Alkylen) oder (C₁-C₈-Alkylen)NR¹⁰CO-(C₁-C₈-Alkylen) steht, wobei R¹⁰ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht

15

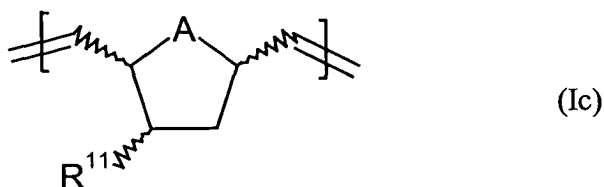
- und Struktureinheiten der Formel (Ib)



20

wobei A, D, R¹, R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig die gleichen Bedeutungen besitzen und die gleichen Bedingungen erfüllen, die unter der Formel (Ia) genannt wurden und

gegebenenfalls Struktureinheiten der Formel (Ic)



5

in der

A die gleichen Bedeutung besitzt und die gleichen Bedingungen erfüllt, die unter der Formel (Ia) genannt wurden und

10

R¹¹ für C₁-C₈-Alkyl, [(C₁-C₈-Alkyl)-O]_n-(C₁-C₈-Alkyl) mit n = 1 bis 12, (C₁-C₈-Alkyl)CO₂-(C₁-C₈-Alkyl), (C₁-C₈-Alkyl)-OCO-(C₁-C₈-Alkyl), (C₁-C₈-Alkyl)-OCO-(C₅-C₁₄-Aryl), (C₁-C₈-Alkyl)CO₂-(C₅-C₁₄-Aryl), (C₁-C₈-Alkyl)CONR¹⁰-(C₁-C₈-Alkyl), (C₁-C₈-Alkyl)NR¹⁰CO-(C₁-C₈-Alkyl), (C₁-C₈-Alkyl)CONR¹⁰-(C₅-C₁₄-Aryl) oder (C₁-C₈-Alkyl)NR¹⁰CO-(C₅-C₁₄-Aryl) steht, wobei R¹⁰ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht.

15

20

Im Rahmen der Erfindung können alle aufgeführten, allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden.

25

Geschlängelte Linien in Formelzeichnungen sollen hervorheben, dass jeweils beide möglichen Isomeren von der Darstellung umfasst sein sollen.

Alkyl bzw. Alkylen bzw. Alkoxy bedeutet im Rahmen der Erfindung jeweils unabhängig einen geradkettigen, cyclischen, verzweigten oder unverzweigten Alkyl- bzw.

Alkylen- bzw. Alkoxy-Rest, der gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy-Reste weiter substituiert sein kann. Gleiches gilt für den Alkylenteil eines Arylalkyl-Restes.

5 Beispielsweise steht in allen Zusammenhängen bevorzugt C₁-C₄-Alkyl für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl und tert.-Butyl, C₁-C₈-Alkyl darüber hinaus für Neopentyl, n-Pentyl, Cyclohexyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl und iso-Octyl, C₁-C₂₀-Alkyl, weiter darüber hinaus z.B. für n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl und n-Octadecyl.

10 Beispielsweise steht C₁-C₄-Alkylen in allen Zusammenhängen bevorzugt für Methylen, 1,1-Ethylen, 1,2-Ethylen, 1,1-Propylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,1-Butylen, 1,2-Butylen, 2,3-Butylen und 1,4-Butylen, C₁-C₈-Alkylen darüber hinaus für 1,5-Pentylen, 1,6-Hexylen, 1,1-Cyclohexylen, 1,4-Cyclohexylen, 1,2-Cyclohexylen und 1,8-Octylen.

15 Aryl steht im Rahmen der Erfindung für carbocyclische Reste und heteroaromatische Reste in denen keines, ein, zwei oder drei Gerüstatome pro Cyclus, im gesamten Rest mindestens jedoch ein Gerüstatom Heteroatome sind, die ausgewählt sind aus der Gruppe Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff. Weiterhin können die carbocyclischen aromatischen Reste oder heteroaromatische Reste mit bis zu fünf gleichen oder verschiedenen Substituenten pro Cyclus substituiert sein, beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe Hydroxy, Chlor, Fluor, Nitro und C₁-C₁₂-Alkyl. Aryl steht im Rahmen
20 der Erfindung vorzugsweise für vorstehend definierte carbocyclische Reste.

25 Gleiches gilt für den Arylteil eines Arylalkyl-Restes. C₆-C₁₅-Arylalkyl steht beispielsweise und bevorzugt für Benzyl.

Fluoralkyl steht im Rahmen der Erfindung jeweils unabhängig einen geradkettigen, cyclischen, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest, der mit einem, mehreren oder
30 vollständig mit Fluoratomen substituiert sein können.

Beispielsweise und bevorzugt steht C₁-C₄-Fluoralkyl, in allen Zusammenhängen bevorzugt für Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Pentafluorethyl und Nonafluorbutyl.

5 Die polymeren Verbindungen enthaltend zumindest die Struktureinheiten der Formel (Ia) und (Ib) und gegebenenfalls (Ic) können weiterhin Struktureinheiten enthalten, die sich von Olefinen ableiten, die für Ring-öffnende Metathese-Polymerisation geeignet sind. Diese sind aus der Literatur (z.B. aus T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29 und der dort zitierten Literatur) hinlänglich bekannt.

10

Polymere Verbindungen enthaltend Struktureinheiten der Formeln (Ia) und (Ib) und gegebenenfalls Struktureinheiten der Formeln (Ic) sind bevorzugt solche, die einen Polymerisationsgrad (Zahlenmittel) von 6 bis 2000, und besonders bevorzugt 10 bis 500 aufweisen.

15

Es sei darauf hingewiesen, dass vom Rahmen der Erfindung auch polymere Verbindungen umfasst sind, in denen die Struktureinheiten der Formeln (Ia) und/oder der Formeln (Ib) und/oder gegebenenfalls die Struktureinheiten der Formeln (Ic) jeweils unterschiedliche Bedeutungen für A und D bzw. M, L, X¹, X² bzw. R¹, R², R³, R⁴ bzw. R¹¹ aufweisen können, bevorzugt sind jedoch solche polymeren Verbindungen, in denen in den Struktureinheiten der Formel (Ia) M, L, X¹ und X² ebenso wie R¹, R², R³ und R⁴ in den Struktureinheiten der Formel (Ia) und (Ib) und R¹¹ in den gegebenenfalls vorhandenen Struktureinheiten der Formel (Ic) ebenso wie A und D in den Struktureinheiten der Formel (Ia) und (Ib) und den gegebenenfalls vorhandenen Struktureinheiten der Formel (Ic) jeweils identisch sind.

20

25

Weiterhin sind solche polymeren Verbindungen bevorzugt, in denen der Anteil an den Struktureinheiten der Formel (Ia) und der Formel (Ib) und den gegebenenfalls vorhandenen Struktureinheiten der Formel (Ic) (durchschnittlicher Gewichtsanteil) 80 % oder mehr, bevorzugt 90 % oder mehr und besonders bevorzugt 98 % oder mehr beträgt.

30

Bevorzugt beträgt das Verhältnis von Struktureinheiten der Formel (Ia) zu Struktureinheiten der Formel (Ib) im Polymer 1:2 bis 1:500, besonders bevorzugt 1:8 bis 1:200.

5

Enthält die polymere Verbindung weiterhin Struktureinheiten der Formel (Ic) so beträgt darüber hinaus das Verhältnis von Struktureinheiten der Formel (Ia) zu Struktureinheiten der Formel (Ic) bevorzugt 10:1 bis 1:200, besonders bevorzugt 1:1 bis 1:100 und ganz besonders bevorzugt 1:10 bis 1:50.

10

Vorzugsweise ist in den Struktureinheiten (Ia) und (Ib) D über die ortho-Stellung zum Olefin bzw. der Ylideneinheit gebunden.

15

M steht in Formel (Ia) bevorzugt für Ruthenium oder Osmium, besonders bevorzugt für Ruthenium.

X¹ und X² stehen bevorzugt identisch für Chlor oder Brom, besonders bevorzugt für Chlor.

20

L steht in Formel (Ia) für einen N-heterocyclischen Carbenliganden der Formel (II).

In Formel (II) steht B bevorzugt für 1,2-Ethandiyl- oder 1,2-Ethendiyl.

25

In Formel (II) stehen R⁶ und R⁷ vorzugsweise und jeweils unabhängig voneinander bevorzugt jedoch identisch für einen primären C₅-C₂₀-Alkyl-Rest, wobei die Auflage gilt dass das an das Stickstoffatom gebundene Kohlenstoffatom einen tertiären Alkylrest trägt, oder für einen sekundären C₃-C₂₀-Alkyl-Rest, einen tertiären C₄-C₂₀-Alkyl-Rest oder für einen Phenylrest, der einfach oder mehrfach zumindest jedoch in einer ortho-Position durch C₁-C₄-Alkylreste weiter substituiert ist.

30

Besonders bevorzugt stehen in der Formel (III) R^6 und R^7 identisch für Isopropyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, 1-Methylbutyl, 1-Ethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl-, Neopentyl, Adamantyl, Norbornyl, o-Tolyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2-Ethyl-6-methylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, o-Anisyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, Mesityl und Isityl.

10 R^1 steht bevorzugt für einen Rest der ausgewählt ist aus der Gruppe Ethyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, neo-Pentyl, Cyclohexyl oder Cyclopentyl, wobei iso-Propyl noch weiter bevorzugt ist.

15 R^2 , R^3 und R^4 stehen bevorzugt jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Fluor, Chlor oder C_1 - C_4 -Fluoralkyl, besonders bevorzugt jeweils identisch für Wasserstoff.

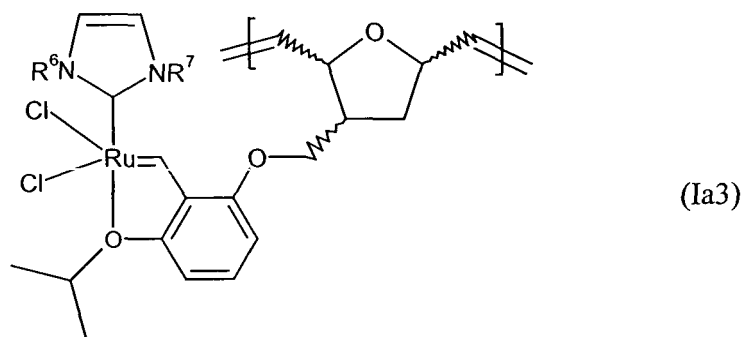
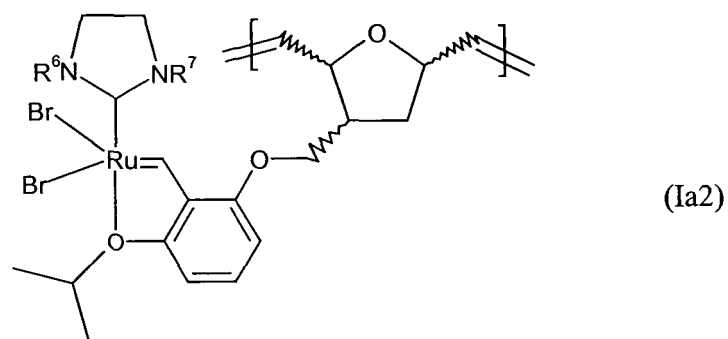
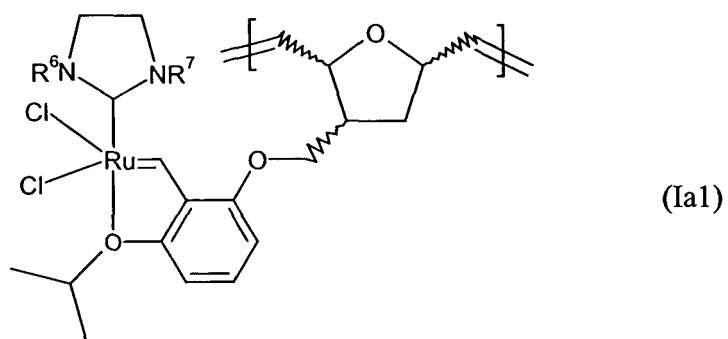
A steht bevorzugt für Sauerstoff oder CH_2 , wobei Sauerstoff noch weiter bevorzugt ist.

20 D steht bevorzugt für $[(C_1-C_4\text{-Alkylen})-O]_n$ mit $n = 1$ oder 2 , $(C_1-C_4\text{-Alkylen})CO_2$ -, besonders bevorzugt für $(C_1-C_4\text{-Alkylen})-O$ - und ganz besonders bevorzugt für CH_2O .

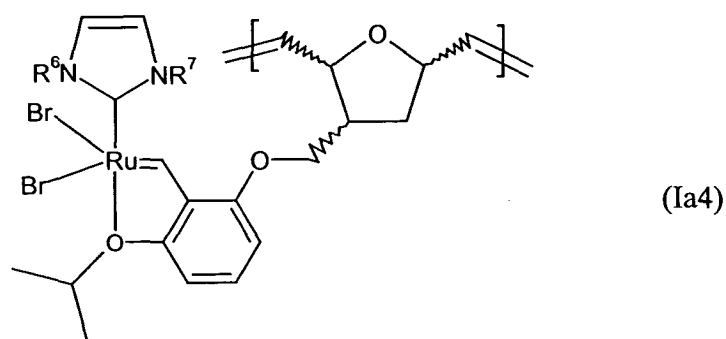
25 R^{11} steht bevorzugt für $(C_1-C_4\text{-Alkylen})-O]_n-(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ mit $n = 1$ oder 2 , $(C_1-C_4\text{-Alkylen})CO_2-(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ oder $(C_1-C_4\text{-Alkylen})CO_2-(C_5-C_{14}\text{-Aryl})$, besonders bevorzugt für $CH_2O_2C-(C_1-C_4\text{-Alkyl})$ oder $CH_2OCO-(C_5-C_{14}\text{-Aryl})$ und ganz besonders bevorzugt für $CH_2OCOPhenyl$ oder $CH_2OCO(o\text{-Methylaminophenyl})$, das als Fluorezenzmarker verwendet werden kann.

30

Ganz besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen polymeren Verbindungen als Struktureinheiten der Formel (Ia):

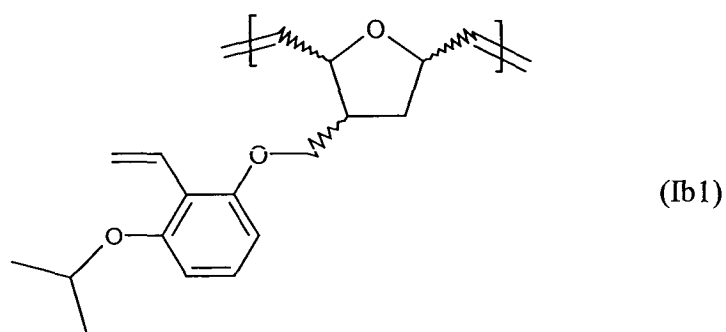


oder

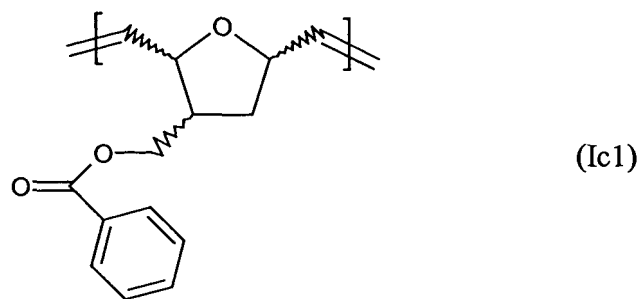


wobei R^6 und R^7 jeweils identisch für Isopropyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, 1-Methylbutyl, 1-Ethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl-, Neopentyl, Adamantyl, Norbornyl, o-Tolyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2-Ethyl-6-methylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl und Mesityl stehen.

Ganz besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen polymeren Verbindungen als Struktureinheiten der Formel (Ib):

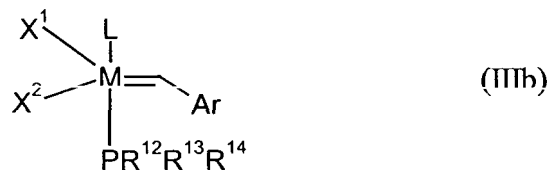
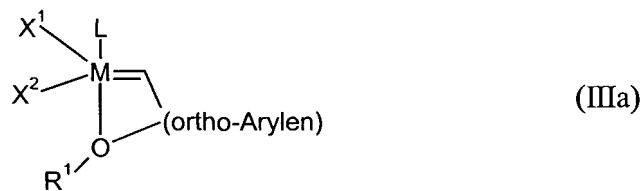


Enthalten die erfindungsgemäßen polymeren Verbindungen Struktureinheiten der Formel (Ic) so ist folgende ganz besonders bevorzugt:



Die erfindungsgemäßen polymeren Verbindungen enthaltend die Struktureinheiten der Formeln (Ia) und (Ib) und gegebenenfalls (Ic) sind durch ein Verfahren zugänglich, das ebenfalls von der Erfindung umfasst ist.

Es handelt sich dabei um ein Verfahren zur Herstellung von polymeren Katalysatoren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass Verbindungen der Formel (IIIa) und/oder (IIIb)



in denen

R^1 , L, X^1 und X^2 die unter der Formel (Ia) genannte Bedeutung und deren Vorzugsbereiche besitzen und

ortho-Arylen für einen ortho-Phenylen oder ortho-Naphtylen-Rest, wie zum Beispiel 1,2-Naphthylen, steht, wobei die genannten Reste weiterhin mit einem, zwei, drei oder vier Resten pro Cyclus weiter substituiert sein können, die ausgewählt sind aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₅-C₁₄-Aryl und C₁-C₄-Alkoxy und

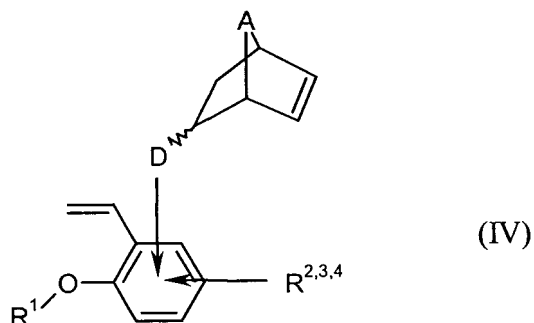
5

Ar für C₅-C₁₄-Aryl steht und

R¹², R¹³ und R¹⁴ jeweils unabhängig voneinander für C₁-C₈-Alkyl oder C₅-C₁₄-Aryl stehen

10

- mit mindestens einer Verbindung der Formel (IV)



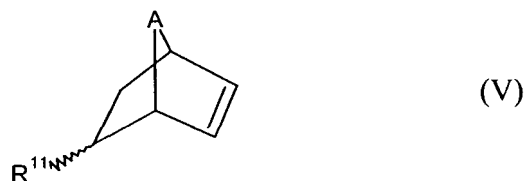
15

in der

R¹, R², R³, R⁴, A und D die unter der Formel (Ia) genannte Bedeutung und deren Vorzugsbereiche besitzen

20

- und gegebenenfalls mit mindestens einer Verbindung der Formel (V)



in der

R^{11} und A die unter der Formel (Ic) genannte Bedeutung und deren Vorzugsbereiche besitzen

5

- und gegebenenfalls mit einem oder mehreren weiteren Olefinen, die sich durch ringöffnende Metathese polymerisieren lassen

umgesetzt werden.

10

Die Verbindungen der Formel (IV) sind bislang nicht bekannt und daher von der Erfindung ebenfalls umfasst.

In Formel (IIIa) steht ortho-Arylen steht bevorzugt für ortho-Phenylen.

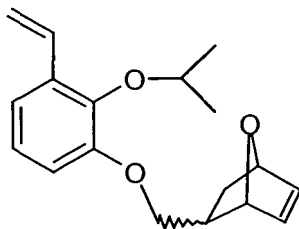
15

In Formel (IIIb) steht Aryl bevorzugt für Phenyl.

Weiterhin stehen in Formel (IIIb) R^{12} , R^{13} und R^{14} bevorzugt jeweils identisch für C_1 - C_8 -Alkyl oder C_5 - C_{14} -Aryl, besonders bevorzugt jeweils identisch für Cyclohexyl.

20

Eine besonders bevorzugte Verbindung der Formel (IV) ist (7-Oxa-2-norborn-2-en-5-yl-methyl)-(2-isopropoxy-3-ethenyl-phenyl)-ether (IVa).

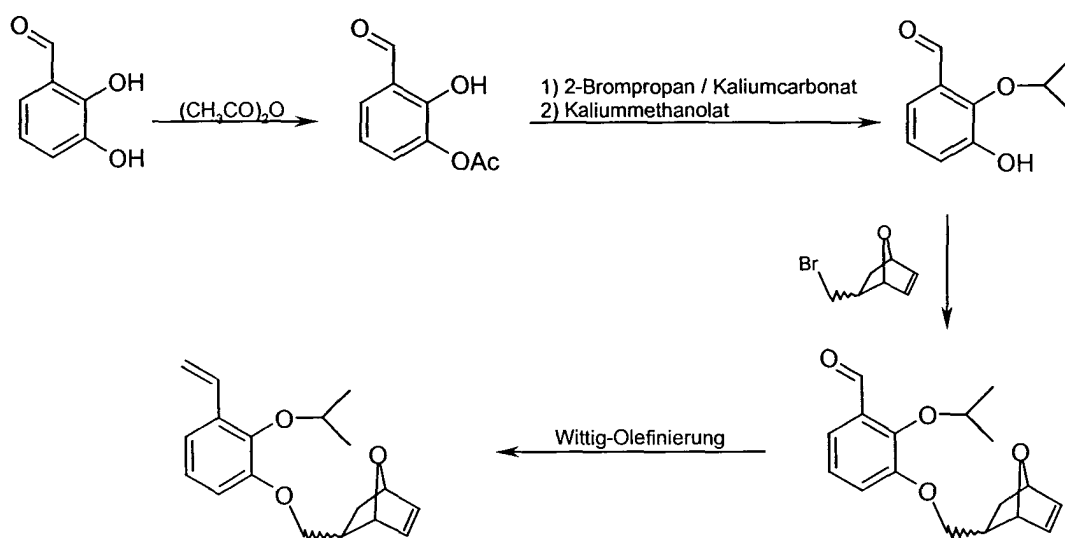


(IVa)

25

Die Verbindungen der Formel (IIIa) und (IIIb) sind literaturbekannt oder analog zu literaturbekannten Methoden herstellbar (siehe insbesondere Veldhuizen et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4954-4955).

- 5 Die Herstellung der Verbindungen der Formeln (IV) und (V) kann analog zu Literaturvorschriften erfolgen. Stellvertretend ist sei die Synthesesequenz für die Verbindung der Formel (IVa) angegeben.



10

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt. Als organische Lösungsmittel eignen sich beispielsweise Amide wie z.B. Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidinon, halogenierte aliphatische oder gegebenenfalls halogenierte, aromatische Lösungsmittel mit bis zu 16 Kohlenstoffatomen wie z.B. Toluol, o-, m-, p-Xylol, Chloroform, Dichlormethan, Chlorbenzol, die isomeren Dichlorbenzole, Fluorbenzol, Nitrile wie zum Beispiel Acetonitril und Benzonitril, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid oder Mischungen davon.

15

Bevorzugte organische Lösungsmittel sind Toluol und Dichlormethan.

20

Die Reaktionstemperatur kann beispielsweise -30°C bis 100°C , bevorzugt 10 bis 40°C betragen.

Die Reaktionsdauer kann beispielsweise 2 Minuten bis 24 Stunden, bevorzugt 5 min bis 1 h, betragen.

- 5 Vorteilhafterweise werden bei Verwendung von Verbindungen der Formel (IIIb) weiterhin Verbindungen eingesetzt, die in der Lage sind, Phosphane abzufangen.

Vorzugsweise sind das Kupfersalze wie insbesondere CuCl_2 und CuCl , die weiterhin bevorzugt äquimolar oder im molaren Überschuss eingesetzt werden.

10

Je nach Wahl der molaren Verhältnisse der monomeren Verbindungen (IIIa) und/oder (IIIb), (IV) und gegebenenfalls (V) wird eine entsprechende mittlere molare Zusammensetzung in den erfindungsgemäßen polymeren Verbindungen erreicht. Die weiter oben angegebenen Vorzugsbereiche für die Verhältnisse der Struktureinheiten der Formeln (Ia), (Ib) und gegebenenfalls (Ic) gelten folglich entsprechend für die bevorzugten Bereiche der einzusetzenden Verhältnisse an monomeren Verbindungen.

15

20

Die Aufarbeitung kann beispielsweise so erfolgen, dass von gegebenenfalls vorhandenen unlöslichen Bestandteilen filtriert und das Filtrat eingeeengt wird, der Rückstand anschließend mit organischem Lösungsmittel gewaschen und dann gegebenenfalls unter vermindertem Druck getrocknet wird.

25

Auf diese Weise können die erfindungsgemäßen polymeren Verbindungen enthaltend die Struktureinheiten der Formeln (Ia) und (Ib) und gegebenenfalls (Ic) in hohen Ausbeuten gewonnen werden. Diese erfindungsgemäßen polymeren Verbindungen eignen sich beispielsweise als Metathesekatalysatoren wie insbesondere Ringschluss-Metathesen, Ringöffnungsmetathesen, Kreuz-Metathesen und ringöffnende Metathese-Polymerisationen.

30

Daher ist von der Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von Olefinen durch katalytische Olefin-Metathese umfasst, das dadurch gekennzeichnet ist, dass als

Katalysatoren die erfindungsgemäßen polymeren Verbindungen enthaltend die Struktureinheiten der Formeln (Ia) und (Ib) und gegebenenfalls (Ic) verwendet werden.

5 Dabei geht man beispielsweise so vor, dass das Edukt-Olefin gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel mit den erfindungsgemäßen polymeren Verbindungen zur Reaktion bringt und auf diese Weise Katalysereaktionsmischungen enthält, die das Produkt enthalten.

10 Die Reaktionstemperatur kann dabei beispielsweise -30 bis 100°C betragen.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen polymeren Verbindungen aus den Katalysereaktionsmischungen abgetrennt und erneut für die Herstellung von Olefinen durch katalytische Olefin-Metathese eingesetzt. Die Vorgänge Abtrennung und erneuter Einsatz können dabei einfach oder mehrfach wiederholt werden.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Abtrennung derart erfolgen, dass zu den Katalysereaktionsmischungen soviel aliphatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise solche mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen und/oder Diethylether zugesetzt werden, bis die polymeren Verbindungen zumindest teilweise ausfallen. Anschließend können die erfindungsgemäßen polymeren Verbindungen durch Filtration und/oder dekantieren von der Produktlösung abgetrennt werden.

25 Aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 12-Kohlenstoffatomen sind beispielsweise und bevorzugt n-Pentan und n-Hexan.

30 Die erfindungsgemäßen polymeren Verbindungen eignen sich insbesondere als Katalysatoren vorzugsweise als Katalysatoren in Metathesereaktionen, wie beispielsweise

Kreuzmetathesen, Ringschluss-Metathesen und ringöffnenden Metathesepolymerisationen ggf. mit anschließender Kreuzmetathese.

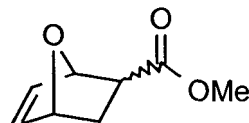
- 5 Sie zeichnen sich durch ihre hohen Aktivitäten bei einer Vielzahl unterschiedlicher Substrate aus, so werden beispielsweise in Ringschluss-Metathesen bei geringer Katalysatorbeladung bereits in kurzer Zeit und bei tiefen Temperaturen quantitative Umsetzungen beobachtet.

- 10 Weiterhin lassen sich die erfindungsgemäßen polymeren Verbindungen leicht und mit hohen Ausbeuten aus den Katalysereaktionsmischungen abtrennen und weisen bei erneutem Einsatz nur geringen Aktivitätsverlust auf.

Beispiele

Beispiel 1

- 5 Herstellung von 7-Oxanorborn-2-en-5-yl-carbonsäuremethylester



Furan und Methylacrylat wurden vor Gebrauch destilliert.

10

Eine Mischung von Furan (22.6 mL, 311 mmol) und Methylacrylat (20.0 mL, 222 mmol) wurde unter Stickstoff auf -20°C abgekühlt. Zu dieser Mischung wurde ebenfalls unter Stickstoff in vier Portionen AlCl_3 (8.880 g, 67 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min gerührt und anschließend innerhalb von 2h auf

15 Raumtemperatur erwärmen gelassen. Die rohe Reaktionsmischung wurde mit Ethylacetat (30 mL) versetzt und gefiltert. Das Filtrat wurde mit gesättigter NH_4Cl -Lösung (50 mL) gewaschen über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt.

20

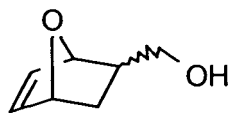
Das Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie (mit 50 : 50 Cyclohexan : Ethylacetat als Eluens) gereinigt, wobei man das reine Produkt 16.2 g (55% d.Th.) als 55 : 45 Mischung der *exo*- und *endo*-Isomere erhielt.

25

δ_{H} (200 MHz, CDCl_3 , E1 = *exo*-Isomer, E2 = *endo*-Isomer): 6.40-6.46 (1H, m, H-5 E2), 6.32-6.40 (2H, m, H-5,6 E1), 6.22 (1H, dd, J 2, 15 Hz, H-6 E2), 5.12-5.20 (2H, m, H-1,4 E2), 4.98-5.08 (2H, m, H-1,4 E1), 3.72 (3H, s, CH_3 E1), 3.62 (3H, s, CH_3 E2), 3.10 (1H, quint., J 6 Hz, H-3 E1), 2.42 (1H, dd, J 3, 8 Hz, H-3 E1), 2.04-2.22 (1H, m, H-2 E1), 1.48-1.70 (2H, m, H-3 E2), 1.20-1.30 (1H, t, 6 Hz, H-2 E2).

Beispiel 2

Herstellung von 7-Oxanorborn-2-en-5-yl-methanol



5

Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (4.376 g, 115 mmol) in wasserfreiem THF (100 mL) wurde unter Rühren und unter Stickstoff tropfenweise eine Lösung von 7-Oxanorborn-2-en-5-yl-carbonsäuremethylester (16.163 g, 105 mmol, siehe Beispiel 1) in THF (75 mL) zugegeben, so dass die Lösung leicht siedete. Die Reaktionsmischung wurde anschließend noch 12 h bei Raumtemperatur gerührt und dann durch vorsichtige Zugabe einer Eis-Wasser-Mischung gequencht. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert (3 x 200 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (600 mL) und gesättigter Kochsalzlösung (600 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt.

10

15

Das Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie gereinigt (mit einer 50 : 50-Mischung von Cyclohexan und Ethylacetat). Dabei wurden 3.7 g (32% d.Th.) des reinen Produktes erhalten.

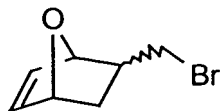
20

δ_H (500 MHz, $CDCl_3$, E1 = *exo*-Isomer, E2 = *endo*-Isomer): 6.38 (1H, dd, J 1.5, 5.9 Hz, H-5 E2), 6.32 (2H, br s, H-5,6 E1), 6.28 (1H, dd, J 1.0, 5.9 Hz, H-6 E2), 5.01 (1H, d, J 3.7 Hz, H-1 E2), 4.93 (2H, m, H-1,4 E1), 4.87 (1H, s, H-4 E2), 3.75 (1H, dd, J 5.1, 10.4 Hz, \underline{H} CHOH E2), 3.52-3.59 (2H, m, $\underline{CH_2}$ OH E1), 3.19 (1H, t, J 10.1 Hz, \underline{H} CHOH E2), 2.44 (1H, m, H-2 E2), 1.97-2.00 (1H, m, H-3 E2), 1.76-1.81 (1H, m, H-2 E1), 1.34-1.39 (2H, m, H-3 E1), 0.70 (1H, dd, J 4.1, 11.3 Hz, H-3 E2).

25

Beispiel 3

Herstellung von 7-Oxa-norborn-2-en-5-yl-methylbromid



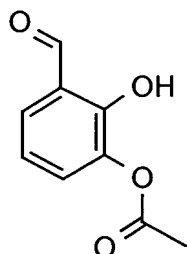
5

10 Zu einer Lösung von 7-Oxanorborn-2-en-5-yl-methanol (0.305 g, 2.50 mmol, aus Beispiel 2) in CH_2Cl_2 (12.5 mL) wurde Tetrabrommethan (1.161 g, 3.50 mmol) gegeben. Die Lösung wurde auf 0°C abgekühlt und mit Triphenylphosphin (1.836 g, 7 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und für 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff in Cyclohexan aufgenommen. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie gereinigt (mit einer 98 : 2- Mischung von Cyclohexan und Ethylacetat). Dabei wurden 0.3 g (59% d.Th.) des reinen Produktes erhalten. Das
15 Produkt wurde unter Lichtausschluss kühl gelagert.

20 δ_{H} (200 MHz, CDCl_3 , E1 = *exo*-Isomer, E2 = *endo*-Isomer): 6.46 (1H, dd, J 2, 6 Hz, H-5 E2), 6.35 (2H, br s, H-5,6 E1), 6.36 (1H, dd, J 2, 8 Hz, H-6 E2), 4.96-5.08 (2H, m, H-1,4 E2), 4.99 (1H, d, J 4 Hz, H-1 E1), 4.86 (1H, s, H-4 E1), 3.42-3.49 (2H, m, CH_2Br E1), 3.36 (1H, dd, J 7, 10 Hz, HCHBr E2), 3.19 (1H, t, J 10 Hz, HCHBr E2), 2.58-2.68 (1H, m, H-2 E2), 2.06-2.12 (1H, m, H-3 E2), 2.00-2.06 (1H, m, H-2 E1), 1.37-1.43 (1H, m, H-3 E1), 1.36 (1H, dt, J 4, 12 Hz, H-3 E1), 0.80 (1H, dd, J 4, 12 Hz, H-3 E2).

Beispiel 4

Herstellung von 2-Hydroxy-3-acetoxybenzaldehyd



Eine Lösung von 2,3-Dihydroxybenzaldehyd (4.000 g, 28.96 mmol) und Essigsäureanhydrid (3.260 g, 32.00 mmol) in Essigsäure (40 mL) wurde unter Stickstoffatmosphäre 72 h unter Rückfluss erhitzt.

Nach Abkühlen wurde die Reaktionsmischung auf Eiswasser gegossen wobei ein weißer Feststoff ausfiel.

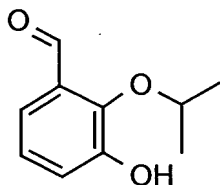
Nach Extraktion mit CH_2Cl_2 (2 x 100 mL) wurden die vereinigten organischen Phasen schnell mit eiskaltem Wasser (2 x 100 mL) und gesättigter Kochsalzlösung (100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde auf ein Volumen von ca. 70 ml eingengt Hexan zugegeben (50 mL) und erneut im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Es wurde belüftet und auf 0°C abgekühlt. Nach einer Stunde bei 0°C wurde der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet.

Es wurden 3.95 g (76 % d. Th.) 2-Hydroxy-3-acetoxybenzaldehyd als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

δ_{H} (500 MHz, CDCl_3): 11.12 (1H, s, CHO), 9.92 (1H, s, OH), 7.49 (1H, dd, J 1.5, 7.7 Hz), 7.32 (1H, dd, J 0.7, 7.9 Hz), 7.03 (1H, dd, J 7.7, 7.9 Hz), 2.86 (3H, s, OCOMe).

Beispiel 5

Herstellung von 2-Isopropoxy-3-hydroxybenzaldehyd



5

Ein 100 mL-Rundkolben wurde mit getrocknetem Molsieb 4 A mol (*ca.* 1 g) und getrocknetem (130°C, 12 h) K₂CO₃ (5.520 g, 40.00 mmol) beschickt und unter Stickstoffatmosphäre mit einer Lösung von 2-Hydroxy-3-acetoxybenzaldehyde (3.600 g, 19.98 mmol, aus Beispiel 3) in trockenem DMF (50 mL) befüllt. Nach 30 minütigem Rühren wurde 2-Bromopropan (13.00 mL, 138.88 mmol) über eine Kanüle und die resultierende gelbe Lösung für 12 h auf 50°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Wasser (100 mL) zugegeben. Die zweiphasische Mischung wurde mit Diethylether (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (5 x 100 mL) gewaschen über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt.

15

Die ¹H NMR Analyse zeigte einer 92:8-Mischung von mono- und bis-alkylierten Produkten. Zur Hydrolyse der 3-Acetoxygruppe wurde der Rückstand in Methanol MeOH (20 mL) aufgenommen und solange mit einer 30%-igen Lösung von Natriummethanolat in Methanol versetzt bis die resultierende gelbe Lösung durch weiteren Zusatz nicht mehr an Farbintensität gewann.

20

Die methanolische Lösung wurde im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der verbleibende Rückstand in Wasser (40 mL) aufgenommen. Die gelbe Lösung des Phenoxids wurde mit MTBE (2 x 20 mL) extrahiert um das unerwünschte bis-alkylierte Nebenprodukt zu entfernen. Anschließend wurde der wässrigen Phase Essigsäure bis zur Entfärbung zugegeben.

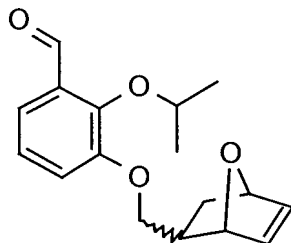
25

Anschließend wurde mit MTBE (5 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der gelbe Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel CH_2Cl_2). Es wurden 2.66 g (74% d.Th.) des Produktes als farbloser Feststoff erhalten.

δ_{H} (500 MHz, CDCl_3): 10.25 (1H, s, CHO), 7.37 (1H, dd, J 1.4, 7.7 Hz), 7.20 (1H, dd, J 1.4, 7.9 Hz), 7.11 (1H, dd, 7.7, 7.9 Hz), 5.96 (1H, s, OH), 4.33 (1H, septet, J 6.1 Hz $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.38 (6H, d, J 6.1 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

Beispiel 6

Herstellung von (7-Oxa-2-norborn-2-en-5-yl-methyl)-(2-isopropoxy-3-formyl-phenyl)-ether

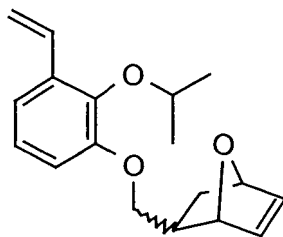


Zu einer Lösung von 2-Isopropoxy-3-hydroxybenzaldehyd (0.317 g, 1.8 mmol aus Beispiel 5) in trockenem DMF (6 mL) wurden 7-Oxa-norborn-2-en-5-yl-methylbromid (1,0 g, 5.3 mmol aus Beispiel 3) und Kaliumcarbonat (0.498 g, 3.6 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung bei 50 bis 60°C für 12h gerührt. Nach abkühlen auf Raumtemperatur wurde Wasser (10 mL) zugegeben. Die resultierende zweiphasige Mischung wurde mit (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (5 x 30 mL) und Natriumhydrogencarbonat-Lösung (30 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie (Laufmittel CH_2Cl_2) gereinigt. Es wurden 0.4 g (76% d.Th.) des reinen Produktes erhalten.

δ_H (500 MHz, $CDCl_3$, E1 = exo-Isomer, E2 = endo-Isomer): 10.45 (1H, s, CHO), 7.42 (1H, dd, J 1.9, 7.5 Hz, ArH), 7.02-7.14 (2H, m, ArH), 6.45 (1H, dd, J 1.6, 5.9 Hz, H-6 E2), 6.38 (2H, ddd, J 1.5, 5.9, 13.1 Hz, H-5,6 E1), 6.31 (1H, dd, J 1.3, 5.8 Hz, H-5 E2), 5.13 (2H, d, J 4.2 Hz, H-1 E2), 5.01 (2H, d, J 3.3 Hz, H-4 E2), 4.96-5.01 (2H, m, H-4,1 E1), 4.62-4.68 (1H, m, $\underline{CH}(CH_3)_2$), 4.00-4.04 (2H, m, $\underline{CH_2O}$ E1), 3.93 (1H, dd, J 6.4, 9.1 Hz, \underline{HCHO} E2), 3.54 (1H, t, J 9.1 Hz, \underline{HCHO} E2), 2.76-2.81 (1H, m, H-2 E2), 2.10-2.15 (2H, m, H-3 E1 & E2), 1.51-1.54 (1H, m, H-3 E1), 1.56 (1H, dd, J 8, 12 Hz, H-2 E1), 1.36 (6H, d, J 6.1 Hz, $\underline{CH}(CH_3)_2$), 0.86 (1H, dd, J 4.1, 11.4 Hz, H-3 E2).

Beispiel 7

Herstellung von (7-Oxa-2-norborn-2-en-5-yl-methyl)-(2-isopropoxy-3-ethenyl-phenyl)-ether



Zu einer Suspension von Methyltriphenylphosphoniumbromid (0.694 g, 1.94 mmol) in trockenem Diethylether (5 mL) wurde bei 0°C in einer Portion Kalium-*tert*-butanolat (0.218 g, 1.94 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 10 min gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von (7-Oxa-2-norborn-2-en-5-yl-methyl)-(2-isopropoxy-3-formyl-phenyl)-ether (0.280 g, 0.97 mmol aus Beispiel 6) in Diethylether (3.6 mL) zugegeben und weitere 20 min bei 0°C gerührt. Danach wurde durch Zugabe von gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gequencht. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert und die vereinigten organischen

Phasen nach Waschen mit (30 mL) und gesättigter Kochsalz-Lösung (30 mL) über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt.

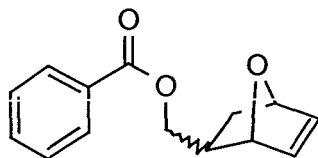
Das Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie (Laufmittel CH_2Cl_2) gereinigt.

5 Es wurden 0.22 g (79% d.Th.) des reinen Produktes erhalten.

10 δ_{H} (500 MHz, CDCl_3 , E1 = exo-Isomer, E2 = endo-Isomer): 7.09-7.15 (2H, m, ArH), 6.95-6.97 (1H, m, ArH), 6.73 (1H, d, J 8.0 Hz, ArCH), 6.43 (1H, dd, J 1.3, 5.8 Hz, H-6 E2), 6.36 (2H, s, H-5,6 E1), 6.27 (1H, dd, J 0.8, 5.8 Hz, H-5 E2), 5.71 (1H, d, J 17.8 Hz, $\text{HCH}=\text{CH}$), 5.26 (1H, dd, J 0.9, 11.1 Hz, $\text{HCH}=\text{CH}$), 5.15 (1H, d, J 3.7 Hz, H-1 E2), 4.97-4.99 (3H, m, H-4 E2 & H-4,1 E1), 4.45 (1H, septet, J 6.1 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.94-4.02 (2H, m, CH_2O E1), 3.91 (1H, dd, J 6.1, 9.1 Hz, HCHO E2), 3.49 (1H, t, J 9.1 Hz, HCHO E2), 2.75-2.81 (1H, m, H-2 E2), 2.08-2.13 (2H, m, H-3 E1 & E2), 1.50 (1H, dd, J 8.1, 11.5 Hz, H-3 E1), 1.56 (1H, dt, J 11.5, 3.9 Hz, H-2 E1), 1.32 (6H, d, J 6.1 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.84 (1H, dd, J 4.1, 11.4 Hz, H-3 E2).

Beispiel 8

Herstellung von Benzoesäure-(7-oxa-2-norborn-2-en-5-yl-methyl)-ester



20 Zu einer Mischung aus 7-Oxanorborn-2-en-5-yl-methanol (0.505 g, 4.0 mmol aus Beispiel 2), 4-Dimethylaminopyridin (0.049 g, 0.4 mmol) und Triethylamin (2.2 mL, 16 mmol) in CH_2Cl_2 (8 mL) wurde bei 0°C tropfenweise eine Lösung von Benzoylchlorid (0.93 mL, 8 mmol) in CH_2Cl_2 (8 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt und der Reaktionsverlauf durch Dünnschichtchromatographie verfolgt (Laufmittel 80 : 20 Ethylacetat : Cyclohexan).

Nach 2.5 h wurde die Reaktionsmischung durch Zugabe von Wasser (20 mL) gequenchet. Das Produkt wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit verdünnter Salzsäure, 10%-iger NaHCO₃-Lösung (60 mL), Wasser (60 mL) konzentrierter Kochsalzlösung (60 mL) gewaschen, über
5 Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt.

Das Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie gereinigt (Laufmittel 70 : 30 bis 90 : 10 CH₂Cl₂ : Cyclohexan). Es wurden 0.68 g (74% d.Th.) des reinen Produktes erhalten.

10

δ_H (500 MHz, CDCl₃, E1 = exo-Isomer, E2 = endo-Isomer): 8.03-8.07 (2H, m, ArH), 7.55-7.57 (1H, m, ArH), 7.43-7.47 (2H, m, ArH), 6.41 (1H, dd, J 1.4, 5.8 Hz, H-5 E2), 6.33-6.36 (3H, m, H-5,6 E1 & H-6 E2), 5.06 (2H, d, J 3.7 Hz, H-1 E2), 4.98-5.01 (2H, m, H-1,4 E1), 4.92 (1H, s, H-4 E2), 4.48 (1H, dd, J 6.0, 10.8 Hz, HCHO E1), 4.27 (1H, dd, J 6.2, 11.1 Hz, HCHO E2), 3.87 (1H, t, J 10.8 Hz, HCHO E1), 3.87 (1H, t, J 11.1 Hz, HCHO E2) 2.66-2.71 (1H, m, H-2 E2), 2.03-2.14 (2H, m, H-3 E2 & H-2 E1), 1.48 (1H, dd, J 7.9, 11.5 Hz, H-3 E1), 1.41 (1H, dt, J 4.0, 8.0 Hz, H-3 E1), 0.87 (1H, dd, J 4.1, 11.3 Hz, H-3 E2).

20

Beispiel 9

Herstellung eines polymeren Katalysators

Zu einer Lösung von (7-Oxa-2-norborn-2-en-5-yl-methyl)-(2-isopropoxy-3-ethenyl-phenyl)-ether (25 mg, 0.087 mmol aus Beispiel 7) und Benzoesäure-(7-oxa-2-norborn-2-en-5-yl-methyl)-ester (60 mg, 0.261 mmol aus Beispiel 8) in CH₂Cl₂ (3
25 mL) wurde in einem 5 ml Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre und unter starkem Rühren über eine Kanüle eine Lösung von Dichloro-benzyliden-(N,N-bismesitylimidazolinylden)-tricyclohexylphosphin-ruthenium (II) (7.4 mg, 0.0087 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) zugegeben. Nach 10 min zeigte die ¹H NMR-Analyse der
30 roten Reaktionslösung den kompletten Umsatz der Edukte an, erkennbar am verschwinden der olefinischen Norbornen-Signale bei 6.2-6.5 ppm. Nach Zugabe von

CuCl (1 mg, 0.101 mmol) wurde die resultierende Lösung eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, wobei eine schwach-grüne Lösung entstand.

5 Nach Abkühlen wurde die Reaktionslösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der Rückstand in einer 1:1-Mischung aus Hexan und CH₂Cl₂ aufgenommen. Die unlöslichen Kupfersalze wurden durch Filtration über eine mit Baumwolle befüllte Pasteurpipette entfernt.

10 Die klare, grüne Lösung wurde im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der feste Rückstand sukzessive mit Hexan (10 mL) und Diethylether (10 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wurde das polymere Produkt (74.5 mg, 93% d.Th.) als schwach grüner, adhesiver Feststoff erhalten. Die Katalysatorbeladung des polymeren Produktes kann durch Integration der ¹H-NMR-Signale bei 16.67 und 7.99 ppm bestimmt werden.

15 δ_H (500 MHz, CDCl₃): 16.67 (1H, bs, Ru=CH), 7.99 (60H, bs, *o*-Ar-ester), 7.50 (31H, bs), 7.38 (62H, bs), 7.04 (18H, bs), 6.91 (9H bs), 6.74 (9H, bs), 5.7-5.6 (90H, bs) 5.21 (10H, bs), 4.7-3.7 (180H, m), 2.78 (20H, bs), 2.37 (61H, bs), 2.01 (50H, bs) 1.23 (60H, bs);

20 Hinweis: durch die überlappenden und sehr breiten Signale sind einige Integrale der Hochfeld-Signale nähert, aber nichtsdestotrotz bei verschiedenen Polymerchargen konsistent.

25 **Beispiele 10-24**

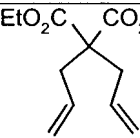
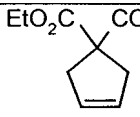
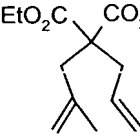
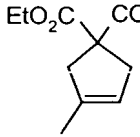
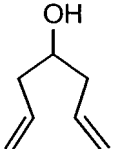
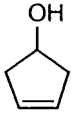
Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Durchführung von Metathese-Katalysen unter Verwendung des polymeren Katalysators aus Beispiel 9

30 Zu einer Lösung des polymeren Katalysators aus Beispiel 9 (1.2×10^{-3} mmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) wurde unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur das Substrat

(Verbindungen 14 bis 21) (0.12 mmol) in CH_2Cl_2 (1.6 mL) zugegeben. Die resultierende schwach grüne Lösung wurde so lange gerührt, das Substrat laut ^1H -NMR-Spektrum oder Dünnschichtchromatographie quantitativ umgesetzt war. Nach der Reaktion kann der Katalysator aus der Katalysareaktionsmischung durch Zugabe von kaltem Diethylether (7 mL) als grünes adhesives Material abgetrennt werden. Alternativ dazu führt der Zusatz von kaltem Hexan oder einem Diethylether-Hexan-Gemisch zur Ausfällung des Katalysators als grünen Feststoff. Die Produkte (Verbindungen 22 bis 29) können anschließend durch Filtration und Entfernen des Lösungsmittels gewonnen werden.

Die Katalyseergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

Tabelle 1: Aktivität des polymeren Katalysators aus Beispiel 9 in Metathesereaktionen.

Beispiel	Substrat	Produkt / (Reaktionszeit)	Umsatz (%)
10	 14	 22 (45)	>98
11	 15	 23 (360)	>98
12	 16	 24 (60)	>98

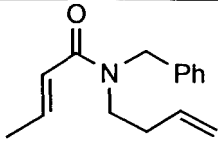
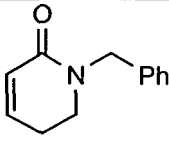

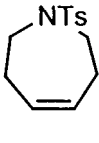
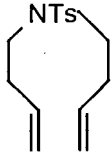
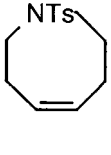
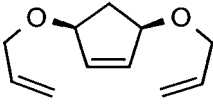
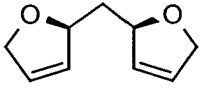
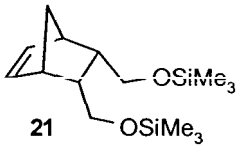
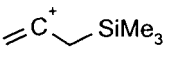
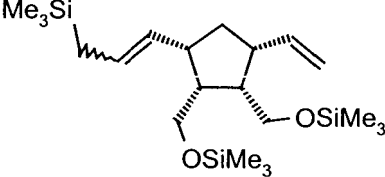
Beispiel	Substrat	Produkt / (Reaktionszeit)	Umsatz (%)
13	 17	 25 (15)	>98
14	 18	 26 (60)	>98
15	 19	 27 (30)	>98
16	 20	 28 (270)	>98
17	 21 	 29 (70)	>98

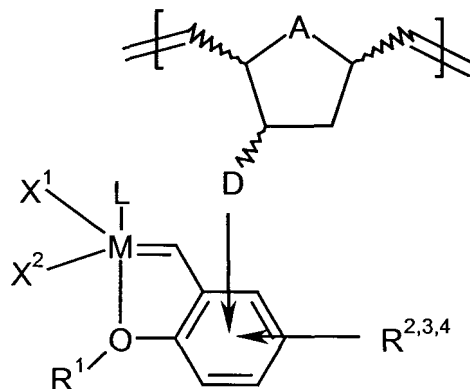
Tabelle 2: Rezyclierbarkeit des polymeren Katalysators aus Beispiel 9 in der Ring-schlussmetathese von Toluolsulfonyl-N,N-diallylamid

Beispiel	Zyklus	Zeit (min)	Umsatz (%)
18	1	60	>98
19	2	60	>98
20	3	60	>98
21	4	60	>98
22	5	60	>98
23	6	120	>98
24	7	240	>98

Patentansprüche

1. Polymere Verbindungen enthaltend zumindest

- 5 • Struktureinheiten der Formel (Ia),



worin

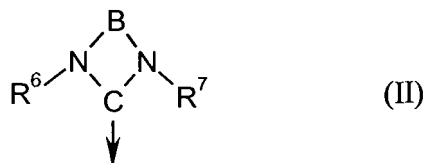
10

M für ein Übergangsmetall der 8. Nebengruppe des Perioden-
systems steht,

X¹ und X² gleich oder verschieden sind und für Chlor, Brom oder Iod
stehen,

15

L für einen N-heterocyclischen Carbenliganden der Formel (II)
steht



20

wobei die Pfeilrichtung die Bindung zu M symbolisieren soll
und in der

5 B für einen 1,2-Ethandiyl- oder 1,2-Ethendiyl-Rest steht,
der gegebenenfalls einfach oder zweifach durch C₁-C₄-
Alkyl, C₆-C₁₅-Arylalkyl oder C₅-C₁₄-Aryl weiter
substituiert ist und

10 R⁶ und R⁷ jeweils unabhängig voneinander für C₁-C₂₀-Alkyl
oder C₅-C₂₄-Aryl stehen,

 R¹ für cyclisches, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl
oder für C₅-C₂₄-Aryl steht und

15 R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-
C₂₀-Alkyl, C₅-C₂₄-Aryl, Halogen, C₁-C₄-Fluoralkyl, C₁-C₄-
Alkoxy, C₅-C₁₄-Aryloxy, (C₁-C₈-Alkyl)OCO-, (C₁-C₈-
Alkyl)CO₂-, (C₅-C₁₄-Aryl)OCO- oder (C₅-C₁₄-Aryl)CO₂-
stehen und/oder

20 jeweils zwei zueinander ortho-ständige Reste aus der Gruppe R², R³
und R⁴ Teil eines cyclischen Systems sind, der aus einem
Kohlenstoffgerüst mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen besteht,
wobei ein oder mehrere Kohlenstoffatome cyclischen Systems
25 durch Heteroatome aus der Gruppe Schwefel, Sauerstoff oder
Stickstoff ersetzt sein können und wobei das cyclische System
weiterhin gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Reste
substituiert ist, die ausgewählt sind aus der Gruppe Halogen,
C₁-C₄-Fluoralkyl, (C₁-C₄-Alkyl)OCO-, (C₁-C₈-Alkyl)CO₂-,
30 (C₆-C₁₀-Aryl)OCO- oder (C₅-C₁₄-Aryl)CO₂- und

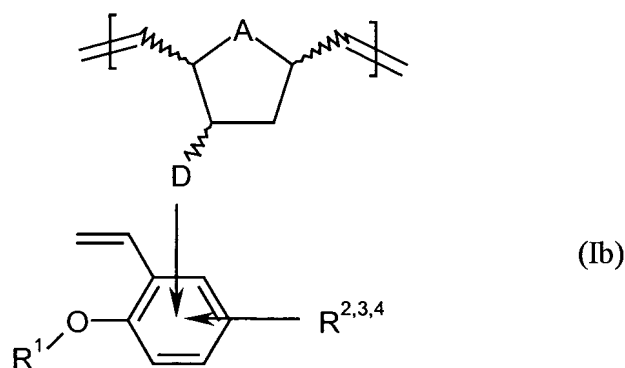
A für Sauerstoff, Schwefel, Sulfoxyl, Sulfonyl oder CR^8R^9 steht, wobei R^8 und R^9 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl stehen und

5

D für C_1 - C_8 -Alkylen, $[(C_1-C_8\text{-Alkylen})-O-]_n$ mit $n = 1$ bis 12, $(C_1-C_8\text{-Alkylen})CO_2-$, $(C_1-C_8\text{-Alkylen})-OCO-(C_1-C_8\text{-Alkylen})$, $(C_1-C_8\text{-Alkylen})CO_2-(C_1-C_8\text{-Alkylen})$, $(C_1-C_8\text{-Alkylen})CONR^{10}-$, $(C_1-C_8\text{-Alkylen})NR^{10}CO-$, $(C_1-C_8\text{-Alkylen})CONR^{10}-(C_1-C_8\text{-Alkylen})$ oder $(C_1-C_8\text{-Alkylen})-NR^{10}CO-(C_1-C_8\text{-Alkylen})$ steht, wobei R^{10} für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht

10

- und Struktureinheiten der Formel (Ib)

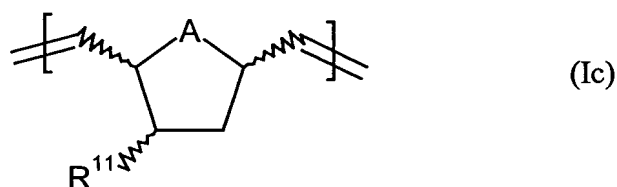


15

wobei A, D, R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig die gleichen Bedeutungen besitzen und die gleichen Bedingungen erfüllen, die unter der Formel (Ia) genannt wurden.

20

2. Polymere Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin Struktureinheiten der Formel (Ic) enthalten



in der

5 A die gleichen Bedeutung besitzt und die gleichen Bedingungen erfüllt,
die unter der Formel (Ia) in Anspruch 1 genannt wurden und

10 R¹¹ für C₁-C₈-Alkyl, [(C₁-C₈-Alkyl)-O-]_n-(C₁-C₈-Alkyl) mit n = 1 bis
12, (C₁-C₈-Alkyl)CO₂-(C₁-C₈-Alkyl), (C₁-C₈-Alkyl)-OCO-
(C₁-C₈-Alkyl), (C₁-C₈-Alkyl)-OCO-(C₅-C₁₄-Aryl), (C₁-C₈-
Alkyl)CO₂-(C₅-C₁₄-Aryl), (C₁-C₈-Alkyl)CONR¹⁰-(C₁-C₈-
Alkyl), (C₁-C₈-Alkyl)NR¹⁰CO-(C₁-C₈-Alkyl), (C₁-C₈-Alkyl)-
CONR¹⁰-(C₅-C₁₄-Aryl) oder (C₁-C₈-Alkyl)NR¹⁰CO-(C₅-C₁₄-
Aryl) steht, wobei R¹⁰ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht.

15 3. Polymere Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin Struktureinheiten enthalten, die
sich von Olefinen ableiten, die für Ring-öffnende Metathese-Polymerisation
geeignet sind.

20 4. Polymere Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerisationsgrad (Zahlenmittel) 6 bis
2000 beträgt.

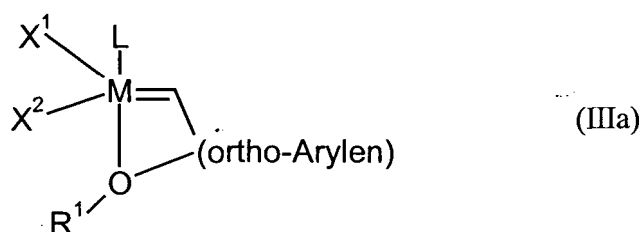
25 5. Polymere Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, dass in den Struktureinheiten der Formeln (Ia), (Ib)
und gegebenenfalls (Ic) A, D, M, L, X¹ und X² ebenso wie R¹, R², R³, R⁴ und
gegebenenfalls vorhandene Reste R¹¹ jeweils identisch sind.

- 5 6. Polymere Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der durchschnittliche Gewichtsanteil an den Struktureinheiten der Formel (Ia) und der Formel (Ib) und den gegebenenfalls vorhandenen Struktureinheiten der Formel (Ic) 80 % oder mehr beträgt.
- 10 7. Polymere Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Struktureinheiten der Formel (Ia) zu Struktureinheiten der Formel (Ib) 1:2 bis 1:500 beträgt.
- 15 8. Polymere Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Struktureinheiten der Formel (Ia) zu Struktureinheiten der Formel (Ic) 10:1 bis 1:200 beträgt.
- 20 9. Polymere Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in den Struktureinheiten der Formeln (Ia) und (Ib) D über die ortho-Stellung zum Olefin bzw. der Ylideneinheit gebunden ist.
- 25 10. Polymere Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass M in Formel (Ia) für Ruthenium oder Osmium steht.
11. Polymere Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (II) B für 1,2-Ethandiyl- oder 1,2-Ethendiyl steht.
- 30 12. Polymere Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (II) R^6 und R^7 identisch für einen primären C_5 - C_{20} -Alkyl-Rest steht, wobei die Auflage gilt dass das an das Stickstoffatom gebundene Kohlenstoffatom einen tertiären Alkylrest trägt,

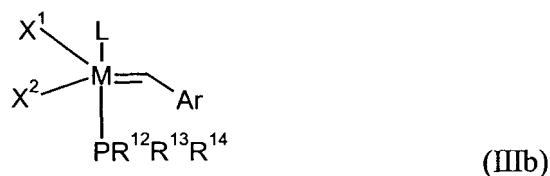
oder für einen sekundären C₃-C₂₀-Alkyl-Rest, einen tertiären C₄-C₂₀-Alkyl-Rest oder für einen Phenylrest steht, der einfach oder mehrfach zumindest jedoch in einer ortho-Position durch C₁-C₄-Alkylreste weiter substituiert ist.

5

13. Verfahren zur Herstellung von polymeren Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formel (IIIa) und/oder (IIIb)



10



in denen

15

R¹, L, X¹ und X² die im Anspruch 1 unter der Formel (Ia) genannte Bedeutung und deren Vorzugsbereiche besitzen und

20

ortho-Arylen für einen ortho-Phenylen oder ortho-Naphtylen-Rest, wie zum Beispiel 1,2-Naphtylen, steht, wobei die genannten Reste weiterhin mit einem, zwei, drei oder vier Resten pro Cyclus weiter substituiert sein können, die ausgewählt sind aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₅-C₁₄-Aryl und C₁-C₄-Alkoxy und

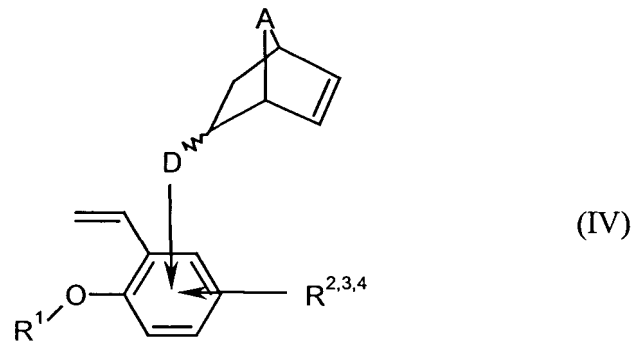
Ar für C₅-C₁₄-Aryl steht und

25

R^{12} , R^{13} und R^{14} jeweils unabhängig voneinander für C_1 - C_8 -Alkyl oder C_5 - C_{14} -Aryl stehen

- mit mindestens einer Verbindung der Formel (IV)

5



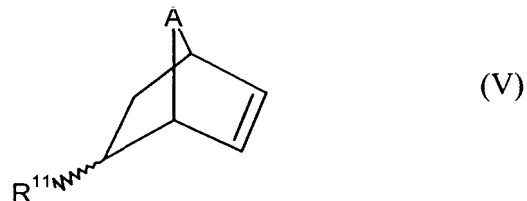
in der

10

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , A und D die unter der Formel (Ia) im Anspruch 1 genannte Bedeutung und deren Vorzugsbereiche besitzen umgesetzt werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung weiterhin mit mindestens einer Verbindung der Formel (V) erfolgt,

15



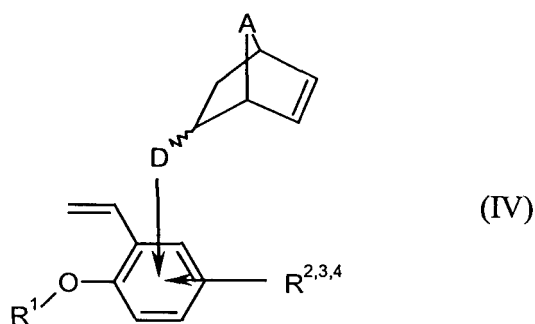
in der

20

R^{11} und A die unter der Formel (Ic) in Anspruch 2 genannte Bedeutung und deren Vorzugsbereiche besitzen.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung weiterhin mit einem oder mehreren weiteren Olefinen erfolgt, die sich durch ringöffnende Metathese polymerisieren lassen.

16. Verbindungen der Formel (IV)



in der

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , A und D die unter der Formel (Ia) im Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzt.

17. (7-Oxa-2-norborn-2-en-5-yl-methyl)-(2-isopropoxy-3-ethenyl-phenyl)-ether.
18. Verwendung von polymeren Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 als Katalysatoren.
19. Verfahren zur Herstellung von Olefinen durch katalytische Olefin-Metathese, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren polymere Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 verwendet werden.
20. Verfahren gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoren aus den Katalysereaktionsmischungen abgetrennt und erneut für die

Herstellung von Olefinen durch katalytische Olefin-Metathese eingesetzt werden.

Metathesekatalysatoren

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft polymere Übergangsmetallkatalysatoren, Verfahren zu deren Herstellung, Zwischenprodukte sowie die Verwendung der Übergangsmetallkatalysatoren als Katalysatoren in organischen Reaktionen, insbesondere in Olefin-Metathesereaktionen.